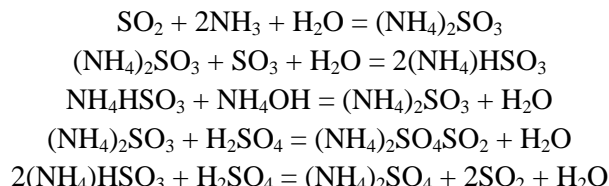


На сьогоднішній день контактним методом виробляється порядка 80% серної кислоти в мирі. Він заключається в одностадійному або двустадійному катализі, в результаті чого 99,7% SO_2 переходить в SO_3 . Вихід SO_3 в вигляді білого туману становить 99%. В башенному абсорбері SO_3 реагує з концентрованою серною кислотою H_2SO_4 з утворенням піросерної кислоти $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. З цього сполучення шляхом контролюваного розбавлення водою отримують або чисту (бесцветну 100%-ну) серну кислоту, або концентровані водні розчини H_2SO_4 . По методу ОК вимагається обов'язкова очистка відходів газів, а саме: уловлювання SO_2 з відходів газів розчином сульфит-бісульфитамонія з подальшим розкладом в розчині серної кислоти з масовою часткою 93% з утворенням розчину сульфата монія і газообразного діоксида сірки:



В результаті чистки і ремонту обладнання і інших виробничих процесів отримання серної кислоти контактним способом утворюються відходи, такі як відпрацьований ванадієвий катализатор, серний кек і відпрацьована серна кислота. Пошук шляхів використання відходів виробництва серної кислоти веде в усіх промислово розвинутих країнах.

Вибір методу переробки залежить головним чином від складу утворюються відходів. Зачастую вимагається попередня підготовка до регенерації або попередня очистка, супроводжується методами екстракції, окислення, висаливання, коагуляції, адсорбції, термічного розкладу.

Застосовуючи технології по переробці відходів сернокислотних виробств, слід враховувати, що деякі з них токсичні і/або вибухоопасні, що вимагає спеціальних захисних заходів при проектуванні цехів і ділянок по переробці. Так, пентаоксид ванадію, що входить до складу відпрацьованого ванадієвого катализатора в кількості 7–15 об. %, є токсичною речовиною, відноситься до II класу небезпечності. Сірка, що входить до складу серного кеку в кількості не менше 35–40 об. %, відноситься до III класу небезпечності, а відпрацьована серна кислота – до II класу. Накопичення і зберігання цих речовин завдає непоправимий шкоду навколишньому середовищу і здоров'ю людини. В табл. 1 представлено кількість відходів сернокислотного виробництва.

Висновки. Описано технологію виробництва серної кислоти контактним способом. Розглянуті основні тенденції розвитку виробництва серної кислоти контактним способом

Список использованных источников:

1. Чернышев А.К., Левин Б.В., Туголуков А.А. Серная кислота: свойства, производство, применение. М. : ИНФОХИМ, 2014. Т. 1. 654 с.
2. Амелин, А. Г. Производство серной кислоты: учебник для профессор-техн. училищ / А. Г. Амелин, Е. В. Яшке. — 2 изд., перераб. и доп. — М. : Высш. шк., 1980. — 245 с.
3. Васильев, Б. Т. Технология серной кислоты / Б. Т. Васильев, М. И. Отвагина. — М.: Химия, 1985. — 384 с.

УДК 661.56

МЕТОДИ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ВИРОБНИЦТВА НЕКОНЦЕНТРОВАНОЇ АЗОТНОЇ КИСЛОТИ

Гринь Г.І. д.т.н., професор
Кобзев О.В. к.т.н., доцент

Авіна С.І. к.т.н., старший викладач
 Грінцова А.В. магістр, Ларіна І.В. магістр
 Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
 nastyagrintsova965@gmail.com, 30091997il@gmail.com

Анотація: З'ясовано, що азотна кислота є стратегічним продуктом, виробництво якого необхідно для розвитку країни. Наведено аналіз можливих варіантів одержання продукту та обґрунтування способу виробництва в Україні. Розглянуто екологічні аспекти виробництва азотної кислоти. Установлено недоліки виробництва. Запропоновано спосіб виробництва.

Ключові слова: неконцентрована азотна кислота, інтенсифікація виробництва, абсорбція, тиск, нітрозні гази.

Аннотация: Установлено, что азотная кислота является стратегическим продуктом, производство которого необходимо для развития страны. Приведен анализ возможных вариантов получения продукта и обоснование способа производства в Украине. Рассмотрены экологические аспекты производства азотной кислоты. Установлено издержках производства. Предложен способ производства.

Ключевые слова: неконцентрированная азотная кислота, интенсификация производства, абсорбция, давление, нитрозные газы.

Abstract: It was found out that nitric acid is a strategic product, the production of which is necessary for the development of the country. The analysis of possible variants of obtaining a product and the substantiation of the method of production in Ukraine is given. The environmental aspects of production of nitric acid are considered. The defects of production are established. The method of production is offered.

Key words: unconcentrated nitric acid, production intensification, absorption, pressure, nitro gases.

Постановка проблеми.

Головною проблемою є екологічне питання у виробництві неконцентрованої азотної кислоти, а саме зменшення кількості викидних нітрозних газів.

Мета роботи.

Головною метою цієї роботи є визначення перспективного напрямку у вирішенні екологічних проблем виробництва неконцентрованої азотної кислоти.

Виклад основного матеріалу.

У даний час спостерігається різке зростання потреби в азотних мінеральних добривах, а отже і в азотній кислоті. Однак існуючі агрегати по її виробництву морально і фізично застаріли, мають ряд суттєвих недоліків, до яких слід віднести: недостатньо високу ступінь абсорбції оксидів азоту, відносно невисоку концентрацію продукційної азотної кислоти [1].

Все це є наслідком того, що процес кислотоутворення протікає в не оптимальних умовах. Інтенсифікація виробництва азотної кислоти в певних межах є складним завданням, але вирішити його можна шляхом ретельного вивчення роботи агрегатів, пошуку вузьких місць у схемі, а також впровадження останніх прогресивних розробок [1].

Сучасне зростання виробництва HNO_3 відбувається за рахунок технічної модернізації та технологічного оновлення її виробництва на діючих підприємствах та запуску нових підприємств у країнах, що розвиваються [1].

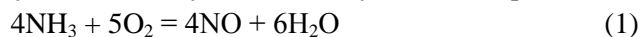
Азотну кислоту в промислових масштабах виробляли наступними методами:

1. взаємодією натрієвої селітри з сірчаною кислотою;
2. дуговим методом;
3. розкладанням ціанаміду кальцію водяною парою;
4. з аміачної води;
5. шляхом окиснення синтетичного аміаку киснем повітря.

На сучасному етапі розвитку азотнокислотної промисловості азотну кислоту виробляють виключно окисненням синтетичного аміаку NH_3 киснем повітря із застосуванням різноманітних каталізаторів [2].

Стадії проведення синтезу азотної кислоти. У даний час промислове виробництво азотної кислоти здійснюється на основі контактного окиснення синтетичного аміаку. Процес складається з двох основних стадій: отримання оксиду азоту і переробка його в азотну кислоту [2].

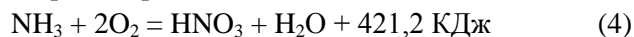
Стадія окиснення аміаку в оксид азоту в загальному вигляді виражається рівнянням:



Стадія окиснення оксиду азоту у вищі оксиди азоту і переробки їх в азотну кислоту може бути представлена рівняннями:

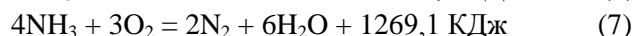
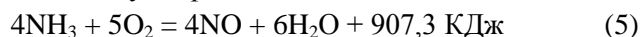


Сумарну реакцію без урахування побічних реакцій, що проходять з утворенням елементарного азоту і інших з'єднань, можна виразити рівнянням:



Відповідно до послідовності цих стадій розглянемо технологію виробництва азотної кислоти [2].

Дослідження показують, що при окисненні аміаку на різних каталізаторах і залежно від умов ведення процесу можна отримати наступні речовини:



Крім того, можливі і інші побічні реакції, що протікають з утворенням азоту без участі каталізатора. До таких реакцій відносяться розкладання оксиду азоту і взаємодія аміаку з оксидом азоту. У газах після окиснення аміаку може знаходитися аміак, що також не прореагував [2].

Термодинамічні розрахунки зміни вільної енергії показують, що приведені вище основні реакції можуть йти практично до кінця. Таким чином, при окисненні аміаку як в процесі, що може протікати в декількох напрямках, склад кінцевих продуктів визначатиметься перш за все виборчою здатністю каталізатора. Відповідно підбираючи каталізатор і умови ведення реакції, можна змінити і склад отримуваних продуктів [3].

При використанні каталізатору із сплавів платини вихід оксиду азоту в інтервалі температур (700–850) °С може досягати (97-98) %. Каталізатори з платинових сплавів є якнайкращими для виборчого окиснення аміаку в оксид азоту[3].

Реакція окиснення аміаку до оксиду азоту йде з незначною зміною об'єму, тому зміна тиску не робить істотного впливу на рівноважний вихід продуктів взаємодії.

Платиновим каталізаторам надають сітчасту форму, що дозволяє застосовувати контактні апарати простого типу. Зазвичай каталізаторні сітки виготовляють з дроту діаметром (0,05-0,09) мм. для виготовлення сіток застосовуються сплави наступного складу: Pt + 4% Pd + 3,5% Rh (для контактних апаратів, які працюють при атмосферному тиску) і Pt + 7,5% Rh (для конвертерів, що працюють при підвищеному тиску).

При окисненні аміаку під атмосферним тиском встановлюють від 2 до 4 сіток (звичайна 3 шт.). У апарати що працюють під тиском 0,8 МПа, закладають від 16 до 18 сіток. У оптимальних умовах ступінь перетворення аміаку в оксид азоту на одній сітці може досягати (86-90)%, на двох сітках (95–97)%, на трьох – 98%.

На нових сітках високий ступінь конверсії досягається не відразу, а протягом декількох діб роботи при 600°C. Процес активації сіток при 900°C закінчується через (8-16) годин.

Поверхня платинових сіток в процесі експлуатації сильно розпушуються, гладкі блискучі нитки стають губчастими і матовими. В результаті цього сильно розвивається поверхня каталізатора, що приводить до підвищення його активності [4].

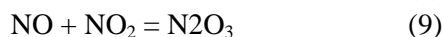
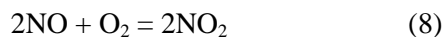
З часом розпушування поверхні платинових сіток приводить до їх сильного руйнування і великих втрат платини. Додавання до платини родію і паладію має двояке значення: по-перше, підвищується активність каталізатора, по-друге, зменшуються втрати каталізатора.

У промисловості знайшли застосування комбіновані каталізатори, в яких разом з платиною

використовуються інші, дешевші матеріали.

Розроблений ДІАП-ом комбінований двоступінчатий каталізатор складається з сітки потрібного сплаву (перший ступінь) і шару неплатинового каталізатора завтовшки (50-65) мм (другий ступінь). Застосовуючи залізохромовий каталізатор, як другий шар окиснення можна досягти 96 %-ного перетворення аміаку на оксид азоту[5].

Нітрозні гази, отримані контактним окисненням аміаку, містять в основному оксид азоту, з якого при подальшому окисненні виходять вищі оксиди азоту. Протікання яких можна описати наступними рівняннями:

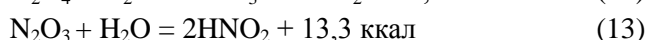


З пониженням температури рівновага всіх цих реакцій зміщується в правий бік. При низьких температурах, наявності надлишку кисню і часу достатньому для встановлення рівноваги, можна чекати переходу всіх оксидів азоту в N_2O_4 [5].

При недостатці кисню або при несталій рівновазі в нітрозних газах можуть бути присутніми одночасно всі вказані оксиди (NO , N_2O_3 , NO_2 і N_2O_4).

N_2O_5 з оксидів за умов окиснення не утворюється: N_2O киснем повітря далі не окислюється. Оксиди азоту переробляють в неконцентровану азотну кислоту за допомогою їх поглинання з газової фази водою або розбавленою азотною кислотою [6].

Для цього нітрозні гази охолоджують і направляють в поглинявальні башти або колони абсорбції, де відбувається окиснення NO і поглинання оксидів азоту, що утворилися. Залежно від умов охолодження і окиснення в газовій фазі можуть бути присутніми різні оксиди азоту, які реагують з водою за реакціями:



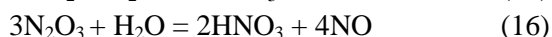
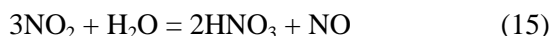
З практичної точки зору не має значення, що реагує з водою - NO_2 або N_2O_4 , оскільки швидкість їх взаємного перетворення дуже велика. Процес отримання азотної кислоти пов'язаний з розчиненням у воді NO_2 , N_2O_4 і N_2O_3 . У газовій фазі в результаті взаємодії пари води з оксидами азоту утворюється також незначна кількість азотної і азотистої кислот [7].

Азотиста кислота малостійка і розкладається з утворенням азотної кислоти і оксиду азоту по сумарній реакції:



Розрахунки показують, що за звичайних умов рівноважний вміст азотистої кислоти в розбавленій азотній кислоті дуже мало. Швидкість розкладання азотистої кислоти з підвищенням температури різко збільшується, проте і при звичайній температурі швидкість цієї реакції дуже велика.

Сумарні реакції утворення азотної кислоти з урахуванням розкладання азотистої кислоти описуються рівняннями:



При високому ступені окиснення газу відбувається поглинання оксидів азоту у вигляді [7].

Розрахунок рівноважного складу оксидів азоту над азотною кислотою показує, що при парціальному тиску NO_2 отримання азотної кислоти, що має концентрацію більше 60% HNO_3 , практично неможливий. Присутність в газовій фазі оксиду азоту зміщує рівновагу реакції вліво. Тому у виробничих умовах при атмосферному тиску важко отримати кислоту з концентрацією вище 50%, а при 0,8 МПа - більше 60%.

Головними чинниками, що визначають високу швидкість утворення азотної кислоти, є проведення абсорбції під тиском при знижених температурах із застосуванням багатих за вмістом оксидів азоту нітрозних газів і створення умов для повнішого зіткнення газу з рідиною.

Виробництво неконцентрованої (розбавленої) азотної кислоти.

У промисловості HNO_3 виробляють за двома технологічними схемами: за першою схемою працюють установки, в яких окислення NH_3 і поглинання оксидів азоту водою відбуваються під атмосферним тиском з виходом 50% розчину HNO_3 ; за другою схемою окислення NH_3 і поглинання оксидів азоту водою відбувається при підвищених тисках $[(3,4-7,8) \times 10^5 \text{ Па}]$.

Незважаючи на менші витрати платини, системи виробництва кислоти під атмосферним тиском у даний час не застосовуються через низьку продуктивність, громіздкості апаратури і відповідно значні капіталовкладення, істотні втрати аміаку і необхідність застосування дорогого і не надто ефективного лужного очищення газів, які виділяються з оксидів азоту [7].

Сучасні установки, що працюють під підвищеним тиском від 0,2 до 1 МПа, і комбіновані розроблені за принципом енерготехнологічних систем, у яких енергія газів (пов'язана з їх високою температурою і тиском) і теплота реакції окиснення аміаку використовуються для стиску повітря і нітрозних газів, а також одержання технологічної пари. Цими ж схемами передбачено більш повне використання низкопотенційної теплоти.

Щоб зменшити втрати платинового каталізатора, HNO_3 виробляють за комбінованою схемою: NH_3 окиснюється при атмосферному тиску, а оксиди азоту поглинаються при підвищених тисках $[(6 - 8) \times 10^5 \text{ Па}]$.

Внаслідок цього поліпшується технологія виробництва і виходить HNO_3 підвищеної концентрації.

Висновки і пропозиції.

Для одержання неконцентрованої азотної кислоти з аміаку в промисловості донедавна використовували три системи:

- 1) під атмосферним тиском;
- 2) під підвищеним тиском
- 3) комбіновані (окиснення аміаку відбувається під атмосферним тиском, а окиснення оксиду азоту і абсорбція NO_2 водою - під підвищеним тиском).

В установках такого типу ступінь перетворення аміаку в азотну кислоту досягає (98-99)%, а концентрація кислоти –(60-62)%. Однак при окисненні аміаку під тиском збільшуються витрати платинового каталізатора. Тому застосовують системи, у яких окислення аміаку проводять при більш низькому тиску $\sim 0,4$ МПа, ніж окислення оксиду азоту до 1,2 МПа.

Чиста азотна кислота HNO_3 при нормальній температурі - безбарвна рідина, що замерзає при мінус 40°C а кипить при 86°C . Максимальну температуру кипіння $121,9^\circ\text{C}$ має розчин, що містить 68,4% HNO_3 , який є азеотропною сумішшю.

Азотна кислота дуже сильний окиснювач. Багато органічних речовин (у тому числі тваринні і рослинні тканини) при дії азотної кислоти руйнуються. Особливо сильна, як окиснювач розбавлена HNO_3 .

У даній роботі розглянуто технологію виробництва азотної кислоти з аміаку. До сучасних тенденцій розвитку технології виробництва азотної кислоти відносяться:

1. забезпечити технологію процесу більш надійними конструкціями апаратів та машинних агрегатів;
2. підвищувати ступень кислотої абсорбції;
3. підвищити рівень використання тепла хімічних реакцій;
4. підвищити коефіцієнт корисної дії енергії стислих газів;
5. збільшення швидкості процесу на всіх його етапах;
6. зниження шкідливих викидів в атмосферу;
7. постійно збільшувати виробництво концентрованої азотної кислоти, що дозволить спростити методи отримання аміачної селітри та інших азотних добрив;
8. зменшення витрат платинового каталізатора, за рахунок уловлення фільтрами платинового пилю;
9. застосування в якості каталізаторів сплавів платини з паладієм і родієм;

10. упровадження у виробництво комбінованих каталізаторів.

Список використаної літератури:

1. Інтенсифікація процесу кислотоутворення у виробництві неконцентрованої азотної кислоти / Крохмальова В.В., Кобзев О.В. // Студентські конференції : Сучасна хімія та хімічна технологія: теорія та практика № - НТУ «ХПІ», 2007.
2. Атрощенко В.І., Каргин С.І. Технологія азотної кислоти. М.: Хімія, 1970. 496с.
3. Софронов А.Л. Технологія зв'язаного азоту. Пермь.1973.
4. Довідник азотчика, т.1. М.: Хімія, 1986.
5. Довідник азотчика, т.2. М.: Хімія 1987.
6. Атрощенко В.І. і ін. Курс технології зв'язаного азоту. М.: Хімія, 1969. 384с.
7. Ведерніков М.І., Кобозев В.С., Рудой І.В. Технологія з'єднань зв'язаного азоту. М.: Хімія, 1967. 418с.

УДК 001.92.37

УТИЛИЗАЦІЯ ФОСФОГІПСУ З ОТРИМАННЯМ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ГІПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ

Гринь Г.І.

Кірнос К. В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

katyusha77781@gmail.com

Анотація. Розглянуто проблему накопичення крупнотоннажних відходів хімічної промисловості та шляхи їх утилізації. Запропонована перспективна технологія утилізації фосфогіпсу – відходу підприємств по виробництву мінеральних добрив, котра допоможе вирішити проблему накопичення відходів в навколишньому середовищі та отримати товарну продукцію для виробництва будматеріалів.

Ключові слова: крупнотоннажні відходи, забруднення навколишнього середовища, гіпсові в'язучі, утилізація фосфогіпсу.

Мета: Головною метою цієї роботи є оцінка можливості утилізації крупнотоннажного відходу хімічної промисловості – фосфогіпсу. Дослідити процес його переробки в компонент гіпсових в'язучих.

Виклад основного матеріалу. у роботі розглянуто проблему накопичення відходів хімічної промисловості – фосфогіпсу, його фізико-хімічні властивості, та оцінено можливість застосування даного відходу для отримання будматеріалу. Це в свою чергу, допоможе вирішити проблему крупнотонажних відходів на підприємствах.

Головною проблемою галузі виробництва фосфоровмісних добрив являється утворення багатотоннажного і доволі обтяжуючого відходу – фосфогіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Кількість фосфогіпсу, тільки отриманого в якості відходу виробництва екстракційної фосфорної кислоти і направленою в відвали, перевищує світовий видобуток природного гіпсу. Переробка апатитового концентрату на фосфоровмісні добрива по сірчаноокислотній технології з отриманням 1 т фосфорної кислоти супроводжується утворенням 3 т фосфогіпсу[1].

Спрощена функціональна схема сірчаноокислотного розкладу фосфоровмісної сировини наведена на рис. 1.

Основними перешкодами для переробки фосфогіпсу є наступні його властивості: радіоактивність і наявність домішок (P_2O_5 в розчинній формі, сполуки фтору, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , органічні речовини). Нерадіоактивним фосфогіпсом, котрий можливо використовувати для